

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-269388

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

(51)Int.Cl.

B01J 35/04
B01D 53/36
B28B 11/04
C04B 41/85

(21)Application number : 04-351934

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 09.12.1992

(72)Inventor : KOTANI WATARU
HAMAGUCHI KUNIKAZU
KASAI YOSHIYUKI

(30)Priority

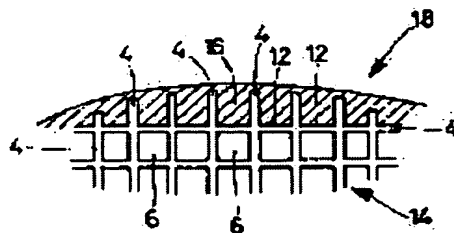
Priority number : 404 4010 Priority date : 30.01.1992 Priority country : JP

(54) CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE, ITS PRODUCTION AND COAT MATERIAL THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To reinforce a honeycomb structure, to improve the peeling resistance of a shell layer for the reinforcement, to improve the resistance to heat and thermal shock, to facilitate the production and to ameliorate the practicality.

CONSTITUTION: Many cells 6 are surrounded by a partition wall 4 extending in the axial direction and separated from one another, the cell positioned on the outermost side of the periphery is not provided with the partition wall between itself and the outside, and a recessed groove 12 opened to the outside and extending in the axial direction is formed in a ceramic honeycomb main body 14. At least the recessed grooves 12 at the periphery of the main body 14 are filled with a coat



material to form an outer shell layer 16 constituting the outer surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2613729

[Date of registration] 27.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] What is located in the maximum outside of the periphery section among the cells of a large number which are prolonged in shaft orientations, and which were surrounded by the septum and divided mutually by not having a septum between the exteriors The ceramic honeycomb structure object equipped with the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and the outer shell layer of the periphery section of this ceramic honeycomb body which is filled up with a concave at least and forms an outside surface.

[Claim 2] The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 with which this cordierite exists in this outer shell layer in the shape of a particle while having the main crystal phase which said outer shell layer becomes from cordierite.

[Claim 3] The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 with which said outer shell layer consists of a cordierite particle and/or ceramic fiber, and an amorphous oxide matrix that exists among them.

[Claim 4] The ceramic honeycomb structure object according to claim 3 said whose amorphous oxide matrix is a matrix formed with colloidal silica or a colloidal alumina.

[Claim 5] AISI static reinforcement is 3 kg/cm². Ceramic honeycomb structure object according to claim 2 700 degrees C or more and whose generating temperature of a crack thermal shock resistance is 800 degrees C or more above.

[Claim 6] The ceramic honeycomb structure object according to claim 3 with which said ceramic fiber consists of an amorphous mullite or amorphous silica alumina.

[Claim 7] What is located in the maximum outside of the periphery section among the cells of a large number which are prolonged in shaft orientations, and which were surrounded by the septum and divided mutually by not having a septum between the exteriors The process for which the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations is prepared, The process for which the coat material which contains a cordierite particle and/or ceramic fiber, and a colloid oxide as a principal component is prepared, Apply this coat material to the peripheral face of said ceramic honeycomb body, and it is filled up with the concave which exists in the peripheral face of this ceramic honeycomb body. The manufacturing method of the ceramic honeycomb structure object characterized by including the process which forms the outer shell layer of predetermined thickness, and the process which makes the outer shell layer formed in the peripheral face of this ceramic honeycomb body dry or calcinate, and makes this ceramic honeycomb object fix this outer shell layer.

[Claim 8] The manufacturing method of the ceramic honeycomb structure object according to claim 7 said colloid oxide is colloidal silica or a colloidal alumina, and is made to blend at a rate of 3 - 35 weight section by solid content conversion to the 100 weight sections of said cordierite particle and/or ceramic fiber.

[Claim 9] Coat material for forming the outer shell layer of a ceramic honeycomb structure object which contains a cordierite particle and/or ceramic fiber, and a colloid oxide as a principal component.

[Claim 10] Coat material according to claim 9 said colloid oxide is colloidal silica or a colloidal alumina, and is made to blend at a rate of 3 - 35 weight section by solid content conversion to the 100 weight sections of said cordierite particle and/or ceramic fiber.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a ceramic honeycomb structure object and its manufacturing method list at the coat material for it, reinforces a ceramic honeycomb structure object effectively, and makes the manufacture easy, and relates to the technique which can raise the practicality advantageously.

[0002]

[Background of the Invention] In recent years, strengthening of automobile exhaust regulation is considered in relation to the air pollution control. And although the catalytic converter which makes support the ceramic honeycomb structure object which has the through tube (cel) of a large number surround by the septum formed in one of extrusion molding is use for the emission gas purification of current and an automobile , examination of improvement in the so-called warm up property which raises the catalytic activity from the early stages of a start up is perform by make it easy to make small the heat capacity of this honeycomb structure object , and to get warm as a policy which raises the purification effectiveness further .

[0003] And the cure whose thing (reduction in bulk density) for which it is made light it is required, therefore make it thin, the thickness, i.e., the honeycomb rib thickness, of a septum of a cel, or makes porosity high will be taken, without changing the geometric surface area of a honeycomb structure object, in order to make small the heat capacity of such a ceramic honeycomb structure object. Moreover, in an automobile, although there is an increment in catalyst area, i.e., adoption of the cure to which the volume of a honeycomb structure object is made to increase, as an approach with easy No. 1 of raising purification effectiveness, if modification of loading area is difficult and a honeycomb structure object is connected with a serial for the increment in the catalyst volume, an exhaust back pressure becomes large and is inherent in problems, such as leading to the fall of engine power. For this reason, there is no rise of such an exhaust back pressure, in order to make catalyst area increase, rib thickness which divides the cel of a honeycomb structure object mutually is made thin, the hole density of a honeycomb structure object is raised, and it is considered to be the good plan which raises purification effectiveness to make the honeycomb catalyst volume increase.

[0004] The three way component catalyst processing which particulate discharge was also made into the problem besides the same problem of discharge of NOx, CO, and HC as the usual gasoline engine vehicle, on the other hand, performed purification with a particle removal filter (DPF) to the particulate in the emission gas purification of a diesel-power-plant vehicle, and used the honeycomb structure object for NOx is considered. It **, and from the place whose object cars of a diesel-power-plant vehicle are a motor coach, a truck, etc., displacement is large, since exhaust gas concentration is also deep, the large-scale honeycomb structure object is needed for performing purification actuation like ****, and the large-sized thing to which an outer diameter amounts also to 300mm is needed.

[0005] By the way, the fall of the mechanical strength of a honeycomb structure object is a thing, therefore each direction of the formation of a thin wall of the honeycomb septum in a honeycomb

structure object confirmed for the cure against exhaust gas toughening of regulations like the above and the reduction in bulk density by the increment in porosity is making various kinds of problems cause in a honeycomb structure object. The formation of a thin wall of a honeycomb septum is very difficult on industrial engineering, and the extrusion rate balance of clay water mixture changes with extrusion parts of the dice for extrusion molding on the occasion of the extrusion molding. For example, to eye others The piece (crack) of a cel **** defect or an outer wall arises into a periphery part, or since [of the honeycomb structure object (generation form) acquired] the reinforcement of the extrusion generation type article is low, crushing and deformation of a cel by self-weight are mainly caused, and the problem to which dimensional accuracy worsens is inherent. Moreover, since a mechanical strength is weak and it is easy to be destroyed in the first stage applied to each application of a honeycomb structure object as compared with other parts, in order for the cel defective part which exists in such a honeycomb structure object to secure the reinforcement of a thin wall-ized honeycomb structure object, it is necessary to remove such a cel defect. And without being constituted by the normal cel and generating a crack etc., if it puts in another way, also in the structure which a thin wall-ized honeycomb structure object does not include for cel ***** with such a weak mechanical strength where the outer wall was fabricated in one, AISO static reinforcement (periphery grasping reinforcement) does not fill reinforcement required in the case of canning of such the structure, but a certain periphery reinforcement is needed.

[0006] Moreover, when enlarging this honeycomb structure object and obtaining large-sized support and DPF, it also sets. If the appearance is set to about 300mm, it will become difficult to fabricate a uniform outer wall in one. Moreover, the generated type article of a honeycomb structure object The shape retaining property falls, and crushing and deformation are caused with a self-weight, therefore dimensional accuracy is bad, and the part where mechanical strength is low is made to generate further from the place where reinforcement is very weak by the periphery section.

[0007] the purpose of reinforcement of the bottom of this situation, and a honeycomb structure object -- with, it is shown clearly that it is shown clearly with the ingredient which comes to mix a silicic acid zirconium to a specific silicate that the periphery section of a honeycomb structure object is covered, and water-repellent periphery reinforcement refractories are prepared in the peripheral face of a honeycomb structure object at JP,50-48858,U, and the approach of applying a cover coat to a peripheral-wall front face is clarified further at JP,51-44713,B at JP,53-133860,U. On the other hand, by fill up the passage near the periphery section of honeycomb support with a predetermined ceramic ingredient in JP,56-129042,A also in an applicant for this patent, the structure which raise the reinforcement of the periphery section be proposed, and the enveloping layer with which a difference with the dimension make into the dressed size and purpose at the peripheral wall of a honeycomb structure object be compensate in JP,63-144836,U be prepared, and the structure which be made to perform the reinforcement be proposed.

[0008] However, the processing technique over the periphery section of the honeycomb structure object of these former As for neither, the reinforcement effectiveness is enough, or thermal resistance is bad, and are inherent in the problem of generating exfoliation and the crack of an enveloping layer. Further All of the reinforcement demanded as honeycomb catalyst support for automobile exhaust purification, thermal resistance, a heat-resistant impact property, and dependability are not satisfied.

[0009]

[Problem(s) to be Solved] The place which this invention makes this situation a background, succeeds in it in here, and is made into the technical problem is to raise the practicality remarkably, making the peeling resistance of an outer shell layer established for the reinforcement improve, and improving thermal resistance and thermal shock resistance, and using manufacture of still such a honeycomb structure object as easy while aiming at effective reinforcement of a honeycomb structure object.

[0010]

[Means for Solution] What is located in the maximum outside of the periphery section among the cels of a large number which were surrounded by the septum and divided mutually prolonged in shaft orientations for this technical-problem solution this invention and by not having a septum between the exteriors Carry out opening outside and let the ceramic honeycomb structure object equipped with the

ceramic honeycomb body which forms the concave prolonged in shaft orientations, and the outer shell layer of the periphery section of this ceramic honeycomb body which is filled up with a concave at least and forms an outside surface be the summary.

[0011] In addition, in this ceramic honeycomb structure object, the outer shell layer has advantageously the main crystal layer which consists of cordierite, and such cordierite exists in an outer shell layer in the shape of a particle. Moreover, this outer shell layer consists of a cordierite particle and/or ceramic fiber, and an amorphous oxide matrix that exists among them advantageously. And the amorphous oxide matrix which constitutes an outer shell layer is a matrix formed with colloidal silica or a colloidal alumina advantageously. Furthermore, as ceramic fiber, what consists of an amorphous mullite or amorphous silica alumina advantageously will be used. And for such a ceramic honeycomb structure object of a configuration, generally, the AISI static reinforcement is 3 kg/cm². It is formed so that it may have the property that it is above, and the thermal shock resistance is 700 degrees C or more, and the generating temperature of a crack is 800 degrees C or more further.

[0012] Moreover, this invention that the ceramic honeycomb structure object which has the writing **** description should be manufactured (a) what is located in the maximum outside of the periphery section among the cells of a large number which are prolonged in shaft orientations, and which were surrounded by the septum and divided mutually by not having a septum between the exteriors. The process for which the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations is prepared, (b) A cordierite particle and/or ceramic fiber, and the process for which the coat material which contains a colloid oxide as a principal component is prepared, (c) Apply this coat material to the peripheral face of said ceramic honeycomb body, and it is filled up with the concave which exists in the peripheral face of this ceramic honeycomb body. The technique characterized by including the process which forms the outer shell layer of predetermined thickness, and the process which makes the outer shell layer formed in the peripheral face of (d) this ceramic honeycomb body dry or calcinate, and makes this ceramic honeycomb object fix this outer shell layer is adopted.

[0013] Furthermore, the coat material used in order that this invention may form the outer shell layer in the ceramic honeycomb structure object like **** Having constituted so that a cordierite particle and/or ceramic fiber, and a colloid oxide might be included as a principal component. If it considers as the description and is in such coat material Colloidal silica or a colloidal alumina is used for a colloid oxide, and it is made for it to be advantageously blended with it at a rate of 3 - 35 weight section by solid content conversion to the 100 weight sections of a cordierite particle and/or ceramic fiber.

[0014]

[A concrete configuration and an operation] Although the ceramic honeycomb body which gives the ceramic honeycomb structure object according to this invention in here is manufactured through each process of extrusion molding, desiccation, and baking using a cordierite system ceramic ingredient, usually As stated previously, the thin thing and the large-sized thing of thickness of a rib (septum) which divide a cell mutually. Without also producing any defect, it is difficult to form an outer wall in one, and cell deformation of the periphery section and cell **** arise on the honeycomb body acquired, or the crack has arisen in the outer wall (peripheral face). As shown in drawing 1 and drawing 2, namely, the honeycomb object 2 formed in one of extrusion molding using a cordierite system ceramic ingredient. Although it has the through tube 6 of a large number surrounded by the septum 4, and the cell (6) mutually divided with the septum 4 in shaft orientations according to the application made into the purpose if it puts in another way so that the cell of predetermined magnitude may be given. The septum 4 of the periphery section deformed, and cell ***** 8 has occurred, and the crack 10 has occurred in the outer wall.

[0015] By the way, although a wire mesh will be twisted around the periphery section, the three way catalytic converter and DPF using a ceramic honeycomb structure object will usually be stored in casing and it will be carried in an automobile. If it is when the honeycomb object 2 which cell ***** 8 like **** and a crack 10 generated is used as a ceramic honeycomb structure object, the honeycomb object 2 is destroyed within casing in the compressive force by periphery grasping, and it becomes impossible to

completely expect the operation as a catalytic converter or a filter. For this reason, although reinforcement is needed for the honeycomb object 2, even if it performs periphery reinforcement in the condition [that cel defects and cracks, such as cel ****, have gone into the periphery section of the conventional cure 2 against **** reinforcement, i.e., a honeycomb object,], the destruction at the time of hold into the above-mentioned casing comes to be caused by the part where the mechanical strength of the honeycomb object 2 is the weakest. It **, and in the honeycomb object 2 reinforced as mentioned above, although the rise on the strength is achieved by reinforcing materials, since it does not succeed in reinforcement, the periphery section comes to be destroyed in this cel ***** by cel ***** whose mechanical strength of the honeycomb object 2 is the weakest part. In short, in the condition that cel ***** exists, even if it performs the periphery reinforcement to the honeycomb object 2, effectiveness must have been discovered effectively.

[0016] Although such a phenomenon is corresponding only to the honeycomb object 2 with cel ***** , if rib thickness becomes thin, even if the mechanical strength (represented by periphery grasping on-the-strength slack AISO static reinforcement) does not have cel **** in the periphery section of the metaphor honeycomb object 2, it is very weak and periphery reinforcement is needed. Inevitably, if periphery reinforcement is carried out *(ing) and leaving the honeycomb outer wall section, since it will increase and the difference of rib thickness and outer wall thickness becomes large, the stress generated at the time of expansion by the exhaust gas temperature at the time of real use and the catalyst printing temperature in a catalyst support process and contraction will increase, and a crack will become easy to generate honeycomb outer wall thickness (degradation of thermal shock resistance). Moreover, since there is little adhesion area between the reinforcement layers and honeycomb objects which are formed of coat material even if it carries out periphery reinforcement, with such an outer wall left, coat exfoliation is caused and it is inherent in the problem which cannot demonstrate the periphery reinforcement effectiveness advantageously.

[0017] For this reason, if it is in this invention, the ceramic honeycomb body which does not have the outer wall section formed in one as a honeycomb object which gives a ceramic honeycomb structure object, i.e., the honeycomb body which has the concave formed by the septum with which it divides between cels in shaft orientations, is used. That is, as shown in drawing 3 , the ceramic honeycomb body 14 which forms the concave 12 to which what is located in the maximum outside of the periphery section among the cels 6 of a large number mutually divided with the septum 4 prolonged in shaft orientations carries out opening outside, and extends in shaft orientations by not having a septum between the exteriors will be used. the honeycomb body 14 which has a concave according to such this invention carries out grinding of the periphery section of the honeycomb object 2 which has in one the peripheral wall produced by the conventional extrusion-molding technique described previously until cel **** is lost -- or it can obtain easily by fabricating so that the periphery configuration shown in drawing 3 may be given etc., without forming the outer wall section at the time of extrusion molding. If an outer wall is not formed at the time of this extrusion molding, since balance adjustment of the extrusion speed at the time of shaping serves as only the comparatively uniform honeycomb section, it can control or prevent generating of cel **** in the periphery section from the place which can disregard the extrusion speed of the outer wall section from which the amount of supply of a raw material plastic matter differs at the time of shaping effectively.

[0018] Thus, the ceramic honeycomb body 14 used in this invention By the grinding of the periphery section, or control of shaping actuation, from the place when cel ***** will not exist in the periphery section It becomes what does not have the weakest part of the mechanical strength of a honeycomb structure object, and, so, improvement in effective AISO static reinforcement can be aimed at by performing the below-mentioned periphery reinforcement to the honeycomb body 14 of such a condition.

[0019] And this invention is used as the ceramic honeycomb structure object by which was filled up by the periphery reinforcing materials of the periphery section represented by coat material in a concave 12 at least, and was made to form the outer shell layer of the predetermined thickness which gives an outside surface, with periphery reinforcement was carried out and which is made into the purpose to the

ceramic honeycomb body 14 which has the concave prolonged in such shaft orientations in a peripheral face. Namely, as predetermined coat material is made to apply, with it is shown in drawing 4 and drawing 5 to the periphery section of the honeycomb body 14 shown in drawing 3 It is the thing is filled up with the inside of the concave 12 punctured in the periphery section at least, forms the outer wall section slack outer shell layer (coat layer) 16 which gives an outside surface, and it is made to serve as a predetermined dimension and cylindricity. By this Improvement in the effective AISI static reinforcement of the ceramic honeycomb structure object 18 acquired can be attained.

[0020] Moreover, if it is in the ceramic honeycomb structure object 18 acquired by doing in this way, by forming the concave 12 in the periphery section of the honeycomb body 14, the adhesion area of the outer shell layer (coat layer) 16 and the honeycomb body 14 becomes large, and can also control or prevent effectively the exfoliation from the honeycomb body 14 of the outer shell layer 16. And from the place which does not have the honeycomb outer wall formed in one, the honeycomb body 14 is compared, when forming a reinforcement layer on the conventional honeycomb outer wall. Securing comparable mechanical strength, if it puts in another way in the thickness of the outer shell layer 16, outer wall thickness can be made thin. Being able to make small the difference of a honeycomb septum and outer wall thickness, it is mitigated by this and the thermal stress between an outer wall (outer shell layer 16) and the honeycomb body 14 serves as the honeycomb structure object 18 strong against a thermal shock by it.

[0021] Furthermore, although the thermal expansion and heat shrink generally become larger than the honeycomb body 14 about the coat material of periphery reinforcing materials slack various kinds applied to this honeycomb body 14, the effectiveness that the septum 6 which forms the concave 12 of this honeycomb body 14, i.e., a cel, and the septum 4 with which it divides between six ease them is shown, and the stress generated in the outer wall (16) formed in such coat material is decreased. And according to these phenomena, it is filled up with the concave 12 of the honeycomb body 14 which has the concave 12 formed by the septum 4, and the honeycomb structure object 18 in which the outer shell layer 16 which gives an outside surface was formed can hold sufficient reinforcement to be carried in an automobile, and can demonstrate sufficient thermal shock resistance under high dependability under the operating environment.

[0022] In addition, in the writing **** ceramic honeycomb structure object 18, generally, although the coat layer slack outer shell layer 16 which constitutes the peripheral wall is formed from the inorganic binder which combines the aggregate and it Especially as the aggregate, a coefficient of thermal expansion is small, and the cordierite (baking powder) of the shape of a particle without change of the crystal phase by the heat history shall be used advantageously, and the outer shell layer 14 shall have the main crystal phase which consists of cordierite by it. The reason nil why cordierite is desirable as this aggregate is as follows. Namely, although thermal stress occurs to each part at the time of heating of a honeycomb structure object and cooling and it comes to concentrate such thermal stress on the interface of a honeycomb body and an outer shell layer When the time when the thermal expansion of an outer shell layer and a honeycomb body is the same serves as min and there is a differential thermal expansion of an outer shell layer and a honeycomb body, this thermal stress In order that it may be eased effectively and problems, such as generating of the crack in the outer shell layer (peripheral wall) according [the one where the thermal expansion of an outer shell layer is smaller] to such thermal stress, may reduce the thermal expansion of an outer shell layer for this reason Cordierite with a thermal expansion smaller effectively [reducing the thermal expansion of the aggregate] therefore than the matrix given with the inorganic big binder of thermal expansion may be advantageously used as the aggregate. By this Thermal expansion of an outer shell layer is made small, and can consider as the honeycomb structure object strong against thermal stress.

[0023] In addition, although the cordierite used as this aggregate is generally baking powder which has the mean particle diameter of 50 micrometers or less, the thing and mean particle diameter of 15 micrometers or less will be advantageously used [mixture with a thing 30 micrometers or more etc.] for a thing with two steps of particle size distributions which consist of blends with a thing with mean particle diameter detailed especially, and a thing with comparatively coarse mean particle diameter, for

example, mean particle diameter. Moreover, by replacing with such a cordierite particle and using as the aggregate, the ceramic fiber which consists of an amorphous mullite or an amorphous silica alumina as the part, generating of the crack of an outer shell layer is prevented advantageously, and there is an advantage to which you may make it contribute to control of the exfoliation etc. effectively. In addition, as this ceramic fiber, fiber length:10-15micrometer and an about [diameter:of fiber2-3micrometer] thing will be used advantageously.

[0024] Moreover, generally the matrix given with the inorganic binder which combines the aggregates, such as a writing **** cordierite particle and ceramic fiber, and forms an outer shell layer is an amorphous oxide matrix, and it is advantageously formed by using colloidal silica or a colloidal alumina as an inorganic binder. In this invention, although it is also possible to use inorganic binders, such as well-known water glass and alumina cement, from the former, by using colloidal silica or a colloidal alumina as an inorganic binder especially, the heat-resistant property of the outer shell layer 16 as a peripheral wall formed in the periphery section of the honeycomb body 14 is raised advantageously, and an improvement of the heat-resistant impact property of the honeycomb structure object 16 acquired can be attained advantageously.

[0025] In addition, if it is when using the colloid oxide like this colloidal silica and colloidal alumina as an inorganic binder, as for such colloid oxide, it is desirable that you are made to blend at a rate of 3 - 35 weight section by solid content conversion to the 100 weight sections of a cordierite particle and/or ceramic fiber. the reinforcement of an outer shell layer -- securing -- the aggregate -- if it is because it is necessary to use it, being [more than 3 weight sections] comparatively alike at least, and setting and the operating rate increases too much, in order to make a cordierite particle and ceramic fiber fully fix -- the heat characteristic of an outer shell layer -- it is because the heat characteristic of the honeycomb structure object itself comes to get worse further.

[0026] By the way, manufacture of the ceramic honeycomb structure object according to writing **** this invention is faced. Although the coat material which contains the above-mentioned cordierite particle and/or ceramic fiber, and a colloid oxide as a principal component will be used advantageously and the periphery wall slack outer shell layer of a honeycomb body will be formed in this coat material. An assistant with still more proper viscosity controlling agents, such as an organic binder, etc. may be made to blend with such coat material in consideration of the workability of covering to the honeycomb body of that if needed. And although such coat material will be applied to the peripheral face of the **** honeycomb body 14 shown in drawing 3 which has a concave according to this invention prepared separately in a peripheral face, it will be filled up with the concave 12 which exists in this peripheral face and the outer shell layer 16 of predetermined thickness will be formed Spreading to the peripheral face of the honeycomb body 14 of such coat material is faced. Various kinds of well-known applying methods will be adopted suitably, for example, a brushing method, a dipping method and the spray coating method that the viscosity of coat material is reduced and performs it, the coat method by casting, etc. will be adopted suitably.

[0027] Subsequently, according to the class of use coat material, required desiccation actuation or baking actuation is performed to the outer shell layer 16 as a peripheral wall formed in the peripheral face of the honeycomb body 14 in this way, and this outer shell layer 16 is made to be made to fix on the ceramic honeycomb body 14 by this. In addition, it is possible to calcinate the honeycomb body 14 to baking actuation and coincidence of this outer shell layer 16.

[0028] The ceramic honeycomb structure object 18 according to this invention obtained in this way As shown in drawing 4 and drawing 5 , the concave 12 of the shaft orientations prepared in the peripheral face of the ceramic honeycomb body 14 is filled up with coat material at least. While having the outer shell layer (coat layer) 16 as a peripheral wall which gives an outside surface and fully having the practical target reinforcement It excels also in thermal resistance or a heat-resistant impact property. Especially advantageously AISO static reinforcement is 3kg/cm². Although thermal shock resistance is manufactured above as that in which 700 degrees C or more and the generating temperature of a crack have the property which is 800 degrees C or more and it may be advantageously used as catalyst support for emission gas purification etc. Moreover, also as DPF, a rotation accumulation type heat exchange

object, etc. using a honeycomb structure object, it will be used suitably.

[0029]

[Example] It is a place needless to say that this invention is not what also receives any constraint by the publication of such an example although some examples of this invention are shown below and this invention is clarified still more concretely. Moreover, it should be understood that it is what can add modification which becomes various based on this contractor's knowledge, correction, amelioration, etc. to this invention unless it deviates from the meaning of this invention besides the following examples besides the further above-mentioned concrete description.

[0030] Example The plurality of the nature honeycomb object of cordierite with which it comes to fabricate a peripheral wall (rib thickness:150micrometer, cel consistency:62 cel / cm², outer-diameter dimension:300mm, and overall-length:300mm) in one as a ceramic honeycomb body with which one trial is presented was prepared. In addition, these cordierite honeycomb object has the cel **** part (8) in the periphery section, as shown in drawing 1 and drawing 2 . in addition, this honeycomb -- cel ***** (8) in the inside of the body is inevitably produced from crushing by that self-weight, when the outer-diameter dimension of a honeycomb object becomes large with 300mm. Moreover, rib thickness:150micrometer, the cel consistency 62 by which it comes to fabricate an outer wall in one : A cel / cm², Outer-diameter dimension : The plurality of the nature honeycomb object of cordierite which has a cel **** part is used for the periphery section (310mm and overall-length:300mm). About each, grinding and the outer-diameter:300mm honeycomb object (refer to drawing 3) which removes and has a concave (12) in the periphery section were prepared for the cel **** part of the periphery section.

[0031] On the other hand, coat material was prepared in the presentation shown in the following table 2 using the raw material which has the material property shown in the following table 1, added and kneaded water further, and prepared it as a thing of various kinds of presentations in the shape of a paste which can be applied to a ceramic honeycomb object.

[0032]

[Table 1]

表 1

| | | 平均 粒子径* ¹ (μm) | 固形分 (%) | 化学組成 (重量%) * ² | | | | | |
|--------------------------------|---|----------------------------------------------|------------|---------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------------------|------------------|
| | | | | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Na ₂ O | ZrO ₂ |
| コーゼライト粉末 | A | 20 | — | 13.7 | 35.5 | 50.6 | 0.1 | 0.2 | — |
| コーゼライト粉末 | B | 30 | — | 13.6 | 35.5 | 50.6 | 0.1 | 0.2 | — |
| コーゼライト粉末 | C | 10 | — | 13.7 | 35.4 | 50.5 | 0.1 | 0.2 | — |
| 珪酸ジルコニウム粉末 | | 10 | — | ≤0.1 | ≤0.1 | 32.8 | ≤0.1 | ≤0.1 | 67.2 |
| セラミックファイバー粉末A (非晶質ムライト) | | 10 | — | ≤0.1 | 72.0 | 28.0 | ≤0.1 | ≤0.1 | — |
| セラミックファイバー粉末B (非晶質シリカーアルミナ) | | 10 | — | ≤0.1 | 48.0 | 52.0 | ≤0.1 | ≤0.1 | — |
| 無機バインダ (水ガラス) | A | — | 30 | ≤0.1 | ≤0.1 | 78.0 | 0.1 | 22.0 | — |
| 無機バインダ (アルミナセメント) | B | — | 100 | 0.4 | 73.2 | 0.8 | 25.4 | 0.2 | — |
| 無機バインダ (コロイダルシリカ) | C | — | 40 | ≤0.1 | ≤0.1 | 98.0 | ≤0.1 | 2.0 | — |
| 無機バインダ (コロイダルアルミナ) | D | — | 30 | ≤0.1 | 99.0 | ≤0.1 | ≤0.1 | 0.3 | — |

* 1 レーザー回折式粒度分析計による測定値

* 2 酸化物換算による測定値

[0033]

[Table 2]

表 2

| コート材 No. | コージェライト 粉末A (重量部) | 無機バインダ (重量部 ^{*1}) | | |
|-------------|-------------------------|-----------------------------|----|----|
| | | A | B | C |
| 1 | 100 | 20 | — | — |
| 2 | 100 | — | 20 | — |
| 3 | 100 | — | — | 20 |
| 4 | 100 | — | — | 10 |
| 5 | 100 | — | — | 35 |

* 1 固形分換算での使用量

[0034] Subsequently, after applying the paste of various kinds of coat material shown in Table 2 to the periphery section of the honeycomb object (those with an outer wall) which do not have a concave in said prepared periphery section, and the honeycomb object (with no outer wall) which have a concave, respectively, it be left in atmospheric air for 24 hours, desiccation of 2 hours be performed at the temperature of 90 more degrees C, and various kinds of nature honeycomb structure objects of cordierite which come to give the periphery coat made into the purpose be acquired. In addition, the thickness of the periphery coat layer formed by doing in this way was about about 0.1-1mm. And in order to know the property of various kinds of nature honeycomb structure objects of cordierite acquired by giving this periphery coat, various kinds of performance tests were carried out. Moreover, the performance test with the same said of the nature honeycomb structure object of cordierite with which it does not have a concave and a periphery coat is not carried out by which the periphery section (rib thickness:150micrometer, cel consistency:62 cel / cm², outer-diameter dimension:300mm, and overall-length:300mm) was fabricated in one for the comparison was carried out collectively. And the obtained result was shown in the following table 3.

[0035]

[Table 3]

表 3

| ハニカム外壁状態 | コート材No. | アイソスタティック強度 (Kg/cm ²) | ハニカム熱衝撃強度 (°C) | クラック発生温度 (°C) | 振動試験結果 | 剝離強度 (Kg/cm ²) |
|------------|---------|-----------------------------------|----------------|---------------|--------|----------------------------|
| コートなし (比較) | — | 6. 0 | 8 5 0 | — | — | — |
| 凹溝なし | 1 | 8. 8 | ≤ 3 5 0 | ≤ 3 0 0 | 剝離有り | 1. 9 |
| | 2 | 8. 5 | ≤ 3 5 0 | ≤ 3 0 0 | 剝離有り | 1. 7 |
| | 3 | 1 0. 2 | 7 0 0 | 8 0 0 | 剝離有り | 2. 0 |
| | 4 | 9. 8 | 7 5 0 | 8 5 0 | 剝離有り | 1. 7 |
| | 5 | 1 1. 5 | 6 0 0 | 7 0 0 | 剝離有り | 3. 5 |
| 凹溝あり | 1 | 3 0. 7 | 4 0 0 | 3 2 5 | 剝離なし | 6. 2 |
| | 2 | 2 7. 6 | 4 0 0 | 3 5 0 | 剝離なし | 6. 0 |
| | 3 | 3 8. 4 | 7 2 5 | 8 5 0 | 剝離なし | 6. 5 |
| | 4 | 3 6. 7 | 8 0 0 | 9 0 0 | 剝離なし | 5. 0 |
| | 5 | 4 0. 0 | 6 5 0 | 8 0 0 | 剝離なし | 8. 3 |

[0036] in addition, this table 3 -- setting -- an AISO static strength test -- the end face of the upper and lower sides of a honeycomb structure object -- thickness: -- it carried out by applying about 20mm aluminum plate, and wrapping and sealing a side face by the thickness:0.5mm urethane tube through about 0.5mm urethane sheet, putting into the pressurized container which filled water, raising a pressure gradually, and measuring a pressure when a noise of crack formation is made. In addition, the test sample offering number in this example was four pieces.

[0037] Moreover, the thin metal rod struck the peripheral wall of a honeycomb structure object lightly, putting a spalling test into the electric furnace which put the acquired honeycomb structure object on the frame which covered with the wire gauze, and was held at 700 degrees C, and having made it heat, and having taken out outside the furnace after 1 passage of time, and observing an appearance visually. It held outside the furnace for 1 hour until a crack was not discovered by appearance observation at this time, and the honeycomb structure object got cold in ordinary temperature, when a tap tone was a metallic sound, you put into the electric furnace further set as 25 degrees C or temperature high 50 degrees C rather than previous heating temperature, and it was made to heat, and this actuation was repeatedly carried out until the honeycomb structure object broke. Destruction was considered as the time of discovering a crack or a tap tone turning into dulness, and impact strength was displayed by the maximum temperature by which a honeycomb structure object is not destroyed. In addition, in this trial, when a crack was not discovered by the periphery coat section at the time of destruction of a honeycomb structure object, said temperature up heating actuation was repeated and carried out, and that crack discovery temperature was displayed as crack initiation temperature until the crack was discovered by the periphery coat section. In addition, the number of test sample offerings in this example is three pieces, and the average is shown.

[0038] furthermore, peel strength -- periphery coat side:10mmx10mm from each honeycomb structure object, and a honeycomb -- the length -- the :30mm sample was started, the 30mmx30mmx10mm metal

plate was pasted up on the periphery coat side and a honeycomb side, and it was shown in the result of having measured tensile strength. And the vibration test wound the wire mesh around the periphery of each honeycomb structure object, performed canning which holds it in casing, they are acceleration:20G and vibration frequency:200Hz, was performed on the conditions of 100 hours, investigated the existence of exfoliation of a periphery coat, and showed it by the result again.

[0039] Cel ***** is in the periphery section, even if it gives a periphery coat to the honeycomb object which does not have the concave by which it comes to fabricate a peripheral wall in one, AISO static reinforcement not only does not improve substantially, but the fall of honeycomb thermal shock reinforcement is large, and the effectiveness of giving a periphery coat is not seen at all, so that clearly from the above result. However, if it is in some which gave the periphery coat to the honeycomb object which has a concave on a periphery without cel *****, AISO static reinforcement is made to improve effectively, it is the periphery coat section, and except for what a crack generates previously, compared with the honeycomb structure object using the honeycomb object with which the fall of honeycomb thermal shock reinforcement does not have a concave, either, it is few, and the crack initiation temperature of periphery coat material is also high. It is because it cannot succeed in the improvement and cannot succeed in a substantial improvement of AISO static reinforcement, even if the cel ***** is the weakest part and the reason gives a coat to a periphery in the honeycomb structure object containing cel *****, although a honeycomb structure object is destroyed in the weakest part about AISO static reinforcement. On the other hand, the honeycomb object which has a concave can lose cel ***** effectively, and effective reinforcement is realized when a coat is given to the periphery section.

[0040] Moreover, it is related to outer wall thickness and adhesion area that the fall of the honeycomb thermal shock reinforcement in the honeycomb structure object using the honeycomb object which does not have a concave and the crack initiation temperature of periphery coat material are low, from the place which gives a coat on the honeycomb section and the peripheral wall fabricated in one, the wall thickness of this peripheral wall increases and it is thought that it is for the tensile stress by the difference in contraction of a honeycomb object and a peripheral wall to increase. If it is in the honeycomb structure object acquired on the other hand using the honeycomb object which has a concave The stress by the peripheral wall which it comes to fabricate in one by a peripheral wall serving as only coat material From the place which is not what acts at all, the tensile stress of the peripheral wall formed by coat material comes to be absorbed as contraction stress by the honeycomb septum which forms a concave, and, for this reason, can control or mitigate the fall of honeycomb thermal shock reinforcement. Although the rise of AISO static reinforcement is considered when a periphery coat is given to the honeycomb object which such a phenomenon is fabricated by cel ***** not related in [the peripheral wall which does not have cel ***** temporarily] one, and does not have a concave The fall of honeycomb thermal shock reinforcement or crack initiation temperature still exists, and there are not a honeycomb structure object using the honeycomb object which does not have the concave by which the peripheral wall containing cel ***** was fabricated in one, and a substantial change.

[0041] Moreover, coat exfoliation is not caused [in / the peel strength of the periphery coat is high, and / a vibration test] if it is in the honeycomb structure object which comes to give a periphery coat to the honeycomb object which has a concave, although the honeycomb structure object using the honeycomb object which does not have a concave in the result of peel strength and a vibration test has low peel strength and coat exfoliation is caused also in a vibration test. The honeycomb object with which this has a concave with regards to the touch area of a honeycomb object and coat material has a large touch area with coat material compared with the honeycomb object which does not have a concave, and it is because fixing between coat material and a honeycomb object so becomes good.

[0042] It is clear to have the outstanding description which the honeycomb structure object which comes to fill up the concave of the peripheral face of a honeycomb object by coat material becomes the thing with high and AISO static reinforcement which also has high honeycomb thermal shock reinforcement compared with what carried out the coat to the honeycomb object which does not have a concave, and does not generate coat exfoliation at all, either from the above thing. In addition, since it is not realized as a product even if one of the properties of AISO static reinforcement and honeycomb thermal shock

reinforcement deteriorate, The honeycomb structure object (honeycomb object) with which the periphery coat is not given As opposed to being that of which an AISO static strength property is bad, and does not consist as a product If it is in the honeycomb structure object according to this invention which has a concave in a peripheral face, was filled up with it by coat material, and formed the peripheral wall, he combines and has the good property about AISO static reinforcement and honeycomb thermal shock reinforcement, and it is understood that it is what can fully be real-used.

[0043] example 2 -- in the presentation shown in following Table 4 - 7, it prepared using the raw material which has the material property shown in Table 1 of said example, and various kinds of coat material was adjusted in the shape of a paste which can be applied to the honeycomb object which adds and kneads water and is made into the purpose. Each coat material And rib thickness:76micrometer, and cel consistency:62 cel / cm2, Outer-diameter dimension : You make it apply to the nature honeycomb object 12 of **** cordierite shown in drawing 3 which has a concave on a periphery (100mm and overall-length:100mm). And after leaving it in atmospheric air for 24 hours, desiccation of 2 hours was performed at the temperature of 90 more degrees C, and the nature honeycomb structure object of cordierite which gave the periphery coat made into the purpose was acquired. And the AISO static reinforcement of this periphery coat honeycomb structure object of the obtained various kinds, honeycomb thermal shock reinforcement, and the crack initiation temperature of the periphery coat section were measured, and that result was shown in the following table 8.

[0044]

[Table 4]

表 4

| コート材 No. | コーゼライト 粉末A (重量部) | 無機バインダ (重量部*1) | | | |
|-------------|------------------------|----------------|-----|-----|-----|
| | | A | B | C | D |
| 1 | 1 0 0 | 2 0 | — | — | — |
| 2 | 1 0 0 | — | 2 0 | — | — |
| 3 | 1 0 0 | — | — | 2 0 | — |
| 6 | 1 0 0 | — | — | — | 2 0 |

* 1 固形分換算での使用量

[0045]

[Table 5]

表 5

| コート材 No. | 珪酸ジルコ ニウム粉末 (重量部) | 無機バインダ (重量部*1) | | | |
|-------------|-------------------------|----------------|----|----|----|
| | | A | B | C | D |
| 7 | 100 | 20 | — | — | — |
| 8 | 100 | — | 20 | — | — |
| 9 | 100 | — | — | 20 | — |
| 10 | 100 | — | — | — | 20 |

*1 固形分換算での使用量

[0046]
[Table 6]

表 6

| コート材 No. | コーゼライト 粉末（重量部） | | 無機バインダ C （重量部*1） |
|-------------|-------------------|-------|------------------------|
| | B | C | |
| 1 1 | 1 0 0 | — | 2 0 |
| 1 2 | — | 1 0 0 | 2 0 |
| 1 3 | 5 0 | 5 0 | 2 0 |
| 1 4 | 5 0 | 5 0 | 2 |
| 1 5 | 5 0 | 5 0 | 5 |
| 1 6 | 5 0 | 5 0 | 3 5 |
| 1 7 | 5 0 | 5 0 | 5 0 |

* 1 固形分換算での使用量

[0047]
[Table 7]

表 7

| コート材 No. | コージェライト 粉末A (重量部) | セラミックファイバ ー粉末 (重量部) | | 無機バインダ C (重量部*1) |
|-------------|-------------------------|------------------------|-----|------------------------|
| | | A | B | |
| 18 | 80 | 20 | — | 20 |
| 19 | 80 | — | 20 | 20 |
| 20 | 20 | 80 | — | 20 |
| 21 | 20 | — | 80 | 20 |
| 22 | — | 100 | — | 20 |
| 23 | — | — | 100 | 20 |

*1 固形分換算での使用量

[0048]
[Table 8]

表 8

| コート材 No. | アイソスタティック 強度 (Kg/cm ²) | ハニカム熱衝撃 強度 (°C) | クラック発生 温度 (°C) |
|-------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------|
| コートなし | ≤ 1. 0 | 9 2 5 | — |
| 1 | 7. 0 | ≤ 6 0 0 | ≤ 6 0 0 |
| 2 | 6. 7 | ≤ 6 0 0 | ≤ 6 0 0 |
| 3 | 7. 8 | 8 5 0 | 9 5 0 |
| 6 | 7. 0 | 8 7 5 | 9 5 0 |
| 7 | 7. 4 | ≤ 6 0 0 | ≤ 6 0 0 |
| 8 | 6. 8 | ≤ 6 0 0 | ≤ 6 0 0 |
| 9 | 8. 4 | 6 5 0 | 7 0 0 |
| 1 0 | 7. 2 | 6 7 5 | 7 0 0 |
| 1 1 | 7. 6 | 8 5 0 | 9 5 0 |
| 1 2 | 7. 8 | 8 5 0 | 9 5 0 |
| 1 3 | 9. 5 | 8 5 0 | 9 5 0 |
| 1 4 | 3. 2 | 9 2 5 | 1 1 0 0 |
| 1 5 | 4. 3 | 9 2 5 | 1 1 0 0 |
| 1 6 | 1 0. 0 | 8 5 0 | 9 5 0 |
| 1 7 | 1 2. 0 | 7 5 0 | 8 0 0 |
| 1 8 | 7. 9 | 8 5 0 | 1 0 0 0 |
| 1 9 | 7. 8 | 8 2 5 | 1 0 0 0 |
| 2 0 | 7. 8 | 8 5 0 | 9 5 0 |
| 2 1 | 8. 0 | 8 5 0 | 1 0 0 0 |
| 2 2 | 7. 8 | 8 2 5 | 9 5 0 |
| 2 3 | 8. 0 | 8 5 0 | 1 0 0 0 |

[0049] [when water glass and alumina cement are used as an inorganic binder so that clearly from the result of this table] If it is when the remarkable rise of AISO static reinforcement is accepted and colloidal silica and a colloidal alumina are used as an inorganic binder As an inorganic binder with which the very high value is acquired and honeycomb thermal shock reinforcement so also constitutes a periphery coat with AISO static reinforcement It is understood that the property of a honeycomb structure object of having given the periphery coat whose direction which used the colloid oxide like colloidal silica or a colloidal alumina is a final product rather than water glass or alumina cement is excellent.

[0050] Moreover, although AISO static reinforcement will become high a little rather than cordierite if the silicic acid zirconium powder currently used from the former is used as the aggregate of coat material, it is admitted that cordierite is excellent in the improvement effect of honeycomb thermal

shock reinforcement or the crack initiation temperature of coat material. It is thought that the inclination based on the class of such the aggregate used is because the thermal expansion of cordierite is lower than the thermal expansion of a silicic acid zirconium. moreover, since the inclination in AISO static reinforcement had the porosity of a silicic acid zirconium lower than the porosity of the cordierite used for this example and the inorganic binder acted effective in a silicic acid zirconium, it thinks -- having -- the porosity of cordierite -- a silicic acid zirconium and until comparable -- an equivalent value can be acquired if it is made low. If it puts in another way, when the porosity of the ingredient used as the aggregate is high, the lower one of the porosity of the aggregate with which an inorganic binder invades into an aggregate particle, stops being able to act easily effective in association between particles, and is so used, especially a cordierite particle is desirable.

[0051] Furthermore, about the cordierite powder used as the aggregate of a periphery coat, rather than a particle (mean particle diameter of 10 micrometers), coarse grain (mean particle diameter of 30 micrometers), or the thing that used only the middle particle (mean particle diameter of 20 micrometers), although both coarse grain and particle were mixed, it is admitted that the way can acquire a high value in AISO static reinforcement. Moreover, although AISO static reinforcement becomes high by increasing the amount of inorganic binders used as periphery coat material, the inclination for honeycomb thermal shock reinforcement to fall is accepted. Such a phenomenon becomes more precise [the packing condition of a particle] by using collectively the two or more aggregates with which particle size distributions differ, and when the effectiveness as a reinforcement wall of an outer shell layer increases, it appears. Moreover, the fall of the honeycomb thermal shock reinforcement by the increment in an inorganic binder Compared with the thermal expansion of the cordierite particle used as the aggregate, and a honeycomb body, the thermal expansion of the oxide matrix formed of desiccation of an inorganic binder is large. By a lot of inorganic binder addition Since the fixing force of the periphery section and the honeycomb section is reinforced, although AISO static reinforcement becomes strong, since the thermal stress of a honeycomb body and the periphery section increases, honeycomb thermal shock reinforcement comes to fall.

[0052] Furthermore, even if it uses ceramic fiber in addition to cordierite powder and this ceramic fiber permutes the whole quantity of cordierite powder, or its part as the aggregate again, while honeycomb thermal shock reinforcement comparable as the coat material which used only cordierite powder, and AISO static reinforcement are obtained, the inclination which the crack initiation temperature of coat material becomes higher, and shows the outstanding property is accepted.

[0053]

[Effect of the Invention] The ceramic honeycomb structure object according to this invention so that clearly from the above explanation The concave is filled up with coat material using the ceramic honeycomb body which has the concave prolonged in shaft orientations in a peripheral face. Attaining effective reinforcement of a honeycomb structure object from the place in which the outer shell layer which forms an outside surface is prepared The fall of the honeycomb thermal shock reinforcement which prevents a fall [honeycomb structure object in use / by exfoliation of the coat layer which is an outer shell layer] on the strength, and is caused in the case of reinforcement of a honeycomb structure object can be made to control effectively.

[0054] If it is in the ceramic honeycomb structure object according to this invention in short Exfoliation of the outer shell layer, generating of a crack, etc. are prevented effectively, the effective reinforcement being attained. Moreover, while making the thermal resistance improve, also being able to aim at effectively an improvement of the thermal shock resistance of a honeycomb structure object further and succeeding that it is easy in manufacture of such a characteristic honeycomb structure object A predetermined outer-diameter dimension and predetermined cylindricity may be made to realize advantageously, the dimensional accuracy can be raised effectively, and it may be adapted in favor of exhaust gas catalyst equipment, an exhaust gas purge, etc.

[0055] Moreover, the honeycomb structure object which gave the periphery coat used as a product can combine and have the outstanding AISO static reinforcement and honeycomb thermal shock reinforcement by using the aggregate and the inorganic binder according to this invention as coat

material which gives the outer shell layer which forms the outside surface of such a honeycomb structure object.

[Translation done.]

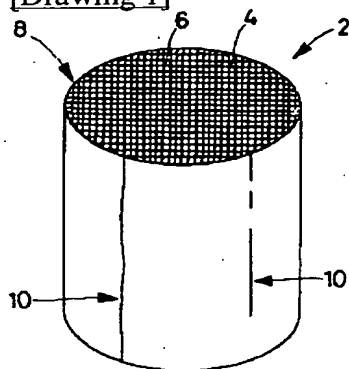
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

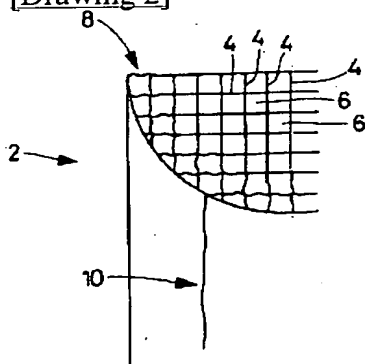
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

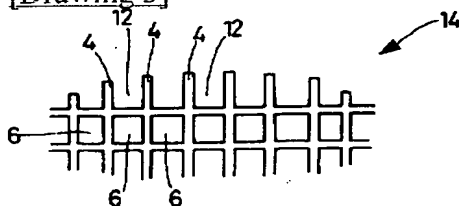
[Drawing 1]



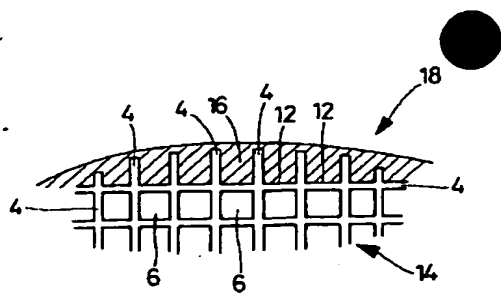
[Drawing 2]



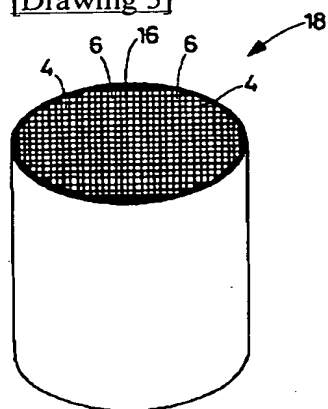
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-269388

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|-----------|-----|--------|
| B 0 1 J 35/04 | 3 0 1 P | 7821-4G | | |
| B 0 1 D 53/36 | | C 8042-4D | | |
| B 2 8 B 11/04 | | 9152-4G | | |
| C 0 4 B 41/86 | | D | | |

審査請求 未請求 請求項の数10(全 16 頁)

(21)出願番号 特願平4-351934

(22)出願日 平成4年(1992)12月9日

(31)優先権主張番号 特願平4-40103

(32)優先日 平4(1992)1月30日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 小谷 亘

愛知県名古屋市中区瑞穂区表山3丁目150番地

日本碍子株式会社八事寮

(72)発明者 浜口 邦和

愛知県春日井市岩野町81番地

(72)発明者 笠井 義孝

愛知県名古屋市中区瑞穂区表山3-150

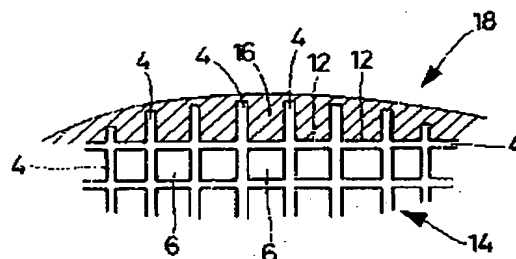
(74)代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 セラミックハニカム構造体及びその製造法並びにそのためのコート材

(57)【要約】

【目的】 ハニカム構造体の補強を図ると共に、その補強のために設けられる外殻層の耐剥離性を向上せしめ、また耐熱性、耐熱衝撃性を改善し、更にはその製造を容易として、実用性を高める。

【構成】 軸方向に延びる、隔壁4で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセル6のうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝12を形成しているセラミックハニカム本体14と、かかるセラミックハニカム本体14の外周部の少なくとも凹溝12を充填して外表面を形成する外殻層16とを備えた。



(2)

特開平5-269388

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 軸方向に延びる、隔壁で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことにより、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体と、かかるセラミックハニカム本体の外周部の少なくとも凹溝を充填して外表面を形成する外殻層とを備えたセラミックハニカム構造体。

【請求項2】 前記外殻層がコーゼライトからなる主結晶相を有すると共に、かかるコーゼライトが粒子状において該外殻層中に存在している請求項1記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項3】 前記外殻層が、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する非晶質酸化物マトリックスとからなる請求項1記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項4】 前記非晶質酸化物マトリックスが、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナにて形成されたマトリックスである請求項3記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項5】 アイススタティック強度が $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上、耐熱衝撃性が 700°C 以上、クラックの発生温度が 800°C 以上である請求項2記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項6】 前記セラミックファイバーが、非晶質のムライトまたは非晶質のシリカーアルミナにて構成されている請求項3記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項7】 軸方向に延びる、隔壁で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことにより、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体を準備する工程と、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物とを主成分として含むコート材を準備する工程と、該コート材を前記セラミックハニカム本体の外周面に塗布し、該セラミックハニカム本体の外周面に存在する凹溝を充填して、所定厚さの外殻層を形成する工程と、該セラミックハニカム本体の外周面に形成された外殻層を乾燥若しくは焼成せしめ、かかる外殻層を該セラミックハニカム体に固着させる工程とを、含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造法。

【請求項8】 前記コロイド状酸化物が、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナであり、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの100重量部に対して、固形分換算で3～35重量部の割合で配合せしめられる請求項7記載のセラミックハニカム構造体の製造法。

【請求項9】 コーゼライト粒子及び／又はセラミッ

2

クファイバーとコロイド状酸化物とを主成分として含む、セラミックハニカム構造体の外殻層を形成するためのコート材。

【請求項10】 前記コロイド状酸化物が、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナであり、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの100重量部に対して、固形分換算で3～35重量部の割合で配合せしめられる請求項9記載のコート材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、セラミックハニカム構造体及びその製造法並びにそのためのコート材に係り、特にセラミックハニカム構造体を効果的に補強し、またその製造を容易にして、その実用性を有利に高め得る技術に関するものである。

【0002】

【背景技術】近年、大気汚染防止に関連して、自動車排ガス規制の強化が検討されている。そして、現在、自動車の排ガス浄化には、押出成形により一体的に形成された、隔壁で囲まれる多数の貫通孔（セル）を有するセラミックハニカム構造体を担体とする触媒コンバーターが使用されているが、更にその浄化効率を向上させる方策として、かかるハニカム構造体の熱容量を小さくして、温まり易くすることにより、運転開始初期からの触媒活性を高める、所謂ウォームアップ特性の向上の検討が行なわれている。

【0003】そして、そのようなセラミックハニカム構造体の熱容量を小さくするには、ハニカム構造体の幾何学的表面積を変更することなく、それを軽くすること（低密度化）が必要であり、そのためにセルの隔壁の厚さ、即ちハニカムリブ厚を薄くしたり、気孔率を高くしたりする対策が講じられることとなる。また、浄化効率を高める一容易な方法として、触媒面積の増加、つまりハニカム構造体の体積を増加せしめる対策の採用があるが、自動車において、搭載面積の変更は難しく、また触媒面積の増加のためにハニカム構造体を直列に繋ぐと、排気抵抗が大きくなって、エンジンパワーの低下につながる等の問題を内在しているのである。このため、そのような排気抵抗の上昇なく、触媒面積を増加させるためには、ハニカム構造体のセルを相互に仕切るリブ厚を薄くし、ハニカム構造体の開孔率を高めて、ハニカム触媒体積を増加させることが、浄化効率を向上させる良策と考えられる。

【0004】一方、ディーゼルエンジン車の排ガス浄化においては、通常のガソリンエンジン車と同様な NO_x 、 CO 、 HC の排出の問題の他に、バティキュレート（DPF）の排出も問題とされ、そのためバティキュレートには微粒子除去フィルター（DPF）による浄化を行ない、また NO_x 等にはハニカム構造体を用いた三元触媒処理が検討されている。而して、ディーゼルエンジン車の対象

(3)

特開平5-269388

車両は、大型バスやトラック等であるところから、排気量が大きく、排ガス濃度も濃いために、上述の如き浄化操作を行なうには大型のハニカム構造体が必要となるのであり、外径が300mmにも達する大型のものが必要とされているのである。

【0005】ところで、上記の如き排ガス規制強化対策に有効とされる、ハニカム構造体におけるハニカム隔壁の薄壁化や、気孔率の増加による低密度化の方向は、何れも、ハニカム構造体の機械的強度の低下ともなるものであり、そのために、ハニカム構造体に各種の問題を惹起せしめている。例えば、ハニカム隔壁の薄壁化は生産技術上において極めて困難なものであって、その押出成形に際し、押出成形用ダイスの押出部位により鋸土の押出速度バランスが異なり、そのために、得られるハニカム構造体（生成形体）の主として外周部分に、セルよれ欠陥や外壁の切れ（クラック）が生じたり、その押出生成品の強度が低いために、自重によるセルの潰れや変形が惹起され、寸法精度が悪くなる問題が内在している。また、そのようなハニカム構造体に存在するセル欠陥部は、他の部分に比して機械的強度が弱く、ハニカム構造体のそれぞれの用途に適用された初期において破壊されやすいために、薄壁化ハニカム構造体の強度を確保するためには、そのようなセル欠陥を取り除くことが必要となるのである。しかも、薄壁化ハニカム構造体は、そのような機械的強度の弱いセルよれ部を含まない、換言すれば正常なセルにより構成され、クラック等も発生することなく、外壁が一体的に成形された構造体においても、アイソスタティック強度（外周保持強度）は、そのような構造体のチャンシングの際に必要な強度を満たしておらず、何等かの外周補強が必要とされているのである。

【0006】また、かかるハニカム構造体を大型化して、大型担体やDPFを得る場合においても、その外形が300mm程度にもなると、均一な外壁を一体的に成形することが困難となるのであり、またハニカム構造体の生成形体は、非常に強度が弱いところから、その保型性が低下し、自重によって潰れや変形が惹起され、そのために寸法精度が悪く、更に、外周部に機械強度が低い部位が発生せしめられることとなる。

【0007】かかる状況下、ハニカム構造体の補強の目的を以て、特開昭51-44713号公報には、珪酸ナトリウムに対して珪酸ジルコニウムを混合してなる材料によって、ハニカム構造体の外周部を被覆することが明らかにされ、また実開昭50-48858号公報には、撥水性の外周補強耐火物をハニカム構造体の外周面に設けることが明らかにされ、更に実開昭53-133860号公報には、外周壁表面に釉薬を塗布する方法が明らかにされている。一方、本願出願人においても、特開昭56-129042号公報において、ハニカム担体の外周部付近の流路に所定のセラミック材料を充填すること

により、その外周部の強度を高める構造を提案し、また実開昭63-144836号公報においては、ハニカム構造体の外周壁にその実際の寸法と目的とする寸法との差を補う被覆層を設けて、その補強を行なうようにした構造を提案した。

【0008】しかしながら、これら従来のハニカム構造体の外周部に対する加工技術は、何れも、その補強効果が充分でなかったり、或いは耐熱性の悪いものであったり、また被覆層の剥離やクラックを発生する等の問題を内在しているものであり、更には、自動車排ガス浄化用ハニカム触媒担体として要求される強度と耐熱性、耐熱衝撃特性及び信頼性を、全て満足するものではないのである。

【0009】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その課題とするところは、ハニカム構造体の有効な補強を図ると共に、その補強のために設けられる外殻層の耐剥離性を向上せしめ、また耐熱性、耐熱衝撃性を改善し、更にはそのようなハニカム構造体の製造を容易として、その実用性を著しく高めることにある。

【0010】

【解決手段】そして、本発明は、かかる課題解決のために、軸方向に延びる、隔壁で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体と、かかるセラミックハニカム本体の外周部の少なくとも凹溝を充填して外表面を形成する外殻層とを備えたセラミックハニカム構造体を、その要旨とするものである。

【0011】なお、かかるセラミックハニカム構造体において、その外殻層は、有利には、コーゼライトからなる主結晶層を有し、そしてそのようなコーゼライトは粒子状において外殻層中に存在している。また、かかる外殻層は、有利には、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する非晶質酸化物マトリックスとから構成されている。そして、外殻層を構成する非晶質酸化物マトリックスは、有利には、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナにて形成されたマトリックスである。更に、セラミックファイバーとしては、有利には、非晶質のムライト又は非晶質のシリカーアルミナにて構成されるものが、用いられることとなる。そして、このような構成のセラミックハニカム構造体は、一般に、そのアイソスタティック強度が3Kg/cm²以上であり、又その耐熱衝撃性が700℃以上であり、更にクラックの発生温度が800℃以上である特性を、有するように形成されるのである。

【0012】また、本発明は、かくの如き特徴を有するセラミックハニカム構造体を製造すべく、(a)軸方向

特開平5-269388

(4)

に延びる、隔壁で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体を準備する工程と、(b) コージェライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物を主成分として含むコート材を準備する工程と、(c) 該コート材を前記セラミックハニカム本体の外周面に塗布し、該セラミックハニカム本体の外周面に存在する凹溝を充填して、所定厚さの外殻層を形成する工程と、(d) 該セラミックハニカム本体の外周面に形成された外殻層を乾燥若しくは焼成せしめ、かかる外殻層を該セラミックハニカム体に固着させる工程とを含むことを特徴とする手法を、採用するものである。

【0013】さらに、本発明は、上述の如きセラミックハニカム構造体における外殻層を形成するために用いられるコート材を、コージェライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物を主成分として含むように構成したことをも、その特徴とするものであり、そしてそのようなコート材にあっては、コロイド状酸化物には、有利には、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナが用いられ、それは、コージェライト粒子及び／又はセラミックファイバーの100重量部に対して、固形分換算で3〜35重量部の割合で配合せしめられることとなる。

【0014】

【具体的構成・作用】ここにおいて、かかる本発明に従うセラミックハニカム構造体を与えるセラミックハニカム本体は、通常、コージェライト系セラミック材料を用いて押出成形、乾燥、焼成の各工程を経て製作されるものであるが、先に述べたように、セルを相互に仕切るリップ（隔壁）の厚さの薄いものや大型のものは、何等の欠陥をも生じさせることなく、外壁を一体的に形成することは困難であり、得られるハニカム本体には、外周部のセル変形やセルよれが生じたり、外壁（外周面）にクラックが生じたりしている。即ち、図1及び図2に示されるように、コージェライト系セラミック材料を用いて、押出成形により一体的に形成されるハニカム体2は、その目的とする用途に応じて、所定大きさのセルを与えるように、隔壁4で囲まれる多数の貫通孔6、換言すれば隔壁4にて相互に仕切られたセル（6）を軸方向に有しているものであるが、その外周部の隔壁4が変形して、セルよれ部8が発生しており、又その外壁には、クラック10が発生しているのである。

【0015】ところで、セラミックハニカム構造体を用いた三元触媒コンバーターやDPFは、通常、その外周部にワイヤーメッシュが巻き付けられてケーシング内に収められ、自動車に搭載されることとなるが、上述の如きセルよれ部8やクラック10の発生したハニカム体2をセラミックハニカム構造体として用いた場合にあって

は、外周把持による圧縮力にて、ハニカム体2がケーシング内で破壊され、触媒コンバーターやフィルターとしての作用は全く期待し得なくなる。このため、ハニカム体2には補強が必要となるが、従来の加え補強対策、つまりハニカム体2の外周部にセルよれ等のセル欠陥やクラックが入ったままの状態でも外周補強を行なっても、上記したケーシング内への収容時における破壊は、ハニカム体2の機械強度が一薄弱环节で惹起されるようになるのである。而して、上記のように補強されたハニカム体2において、その外周部は補強材によって強度アップが図られているものの、ハニカム体2の機械強度が一薄弱环节であるセルよれ部には、補強が為されていないために、かかるセルよれ部において破壊されるようになるのである。要するに、セルよれ部が存在する状態において、ハニカム体2に対して、その外周補強を行なっても、効果は有効に発現され得ないのである。

【0016】このような現象は、セルよれ部があるハニカム体2にのみ該当することであるが、リップ厚が薄くなっていくと、その機械強度（外周把持強度たるアインストテック強度に代表される）は、例えハニカム体2の外周部にセルよれが無くても、非常に弱く、外周補強が必要となるのである。而して、ハニカム外壁部を残したまま外周補強すると、必然的に、ハニカム外壁厚は増加することとなり、リップ厚と外壁厚の差が大きくなるため、実使用時の排ガス温度や、触媒担持工程での触媒焼付け温度による膨張、収縮時に発生する応力が増大し、クラックが発生し易くなるのである（耐熱衝撃性の劣化）。また、そのような外壁を残したまま外周補強をしても、コート材によって形成される補強層とハニカム体との間の接界面積が少ないため、コート剥離が惹起され、外周補強効果を有利に発現することが出来ない問題を内在している。

【0017】このため、本発明にあっては、セラミックハニカム構造体を与えるハニカム体として、一体的に形成された外壁部を有しないセラミックハニカム本体、つまりセル間を仕切る隔壁で形成される凹溝を軸方向に有するハニカム本体が用いられるのである。即ち、図3に示されるように、軸方向に延びる隔壁4で相互に仕切られた多数のセル6のうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝12を形成しているセラミックハニカム本体14が、用いられることとなるのである。このような本発明に従う凹溝を有するハニカム本体14は、先に述べた従来の押出成形手法によって作製される外周壁を一体的に有するハニカム体2の外周部をセルよれがなくなるまで研削することによって、或いは押出成形時に外壁部を形成することなく、図3に示される外周形状を与えるように成形を行なうこと等によって、容易に得ることが出来る。この押出成形時に外壁を形成しなければ、成形時に原料坯土の供給量異なる外

特開平5-269388

8

(5)

7

壁部の押出スピードを無視することが出来るところから、成形時の押出スピードのバランス調整は、比較的均一なハニカム部のみとなるため、外周部におけるセルよれの発生を効果的に抑制乃至は阻止することが出来るのである。

【0018】このように、本発明において用いられるセラミックハニカム本体14は、外周部の研削や成形操作の制御によって、外周部にセルよれ部が存在しないものとされることが出来ることから、ハニカム構造体の機械強度の一番弱い部位を有しないものとなるのであり、それ故に、そのような状態のハニカム本体14に対して、後述の外周補強を行なうことによって、効果的なアイソスタティック強度の向上を図り得るのである。

【0019】そして、本発明は、そのような軸方向に延びる凹溝を外周面に有するセラミックハニカム本体14に対して、その外周部の少なくとも凹溝12を、コート材に代表される外周補強材によって充填して、外表面を与える所定厚さの外殻層を形成せしめ、以て外周補強された、目的とするセラミックハニカム構造体とするのである。即ち、図3に示されるハニカム本体14の外周部に対して、所定のコート材を適用せしめ、以て図4及び図5に示されるように、その外周部に開孔する凹溝12内を少なくとも充填して、外表面を与える外壁部たる外殻層（コート層）16を形成して、所定の外形寸法及び円筒度となるようにするものであって、これにより、得られるセラミックハニカム構造体18の効果的なアイソスタティック強度の向上を達成し得るのである。

【0020】また、このようにして得られるセラミックハニカム構造体18にあっては、ハニカム本体14の外周部に凹溝12が設けられていることによって、外殻層（コート層）16とハニカム本体14との接界面が広くなり、外殻層16のハニカム本体14からの剥離も効果的に抑制乃至は阻止し得るのである。しかも、ハニカム本体14は一体的に形成されたハニカム外壁を有していないところから、従来のハニカム外壁上に補強層を形成する場合に比して、同程度の機械強度を確保しつつ、外殻層16の厚さ、換言すれば外壁厚を薄くすることが出来る。ハニカム隔壁と外壁厚の差を小さくすることが出来るのであり、これによって外壁（外殻層16）とハニカム本体14との間の熱応力は軽減され、熱衝撃に強いハニカム構造体18となるのである。

【0021】さらに、かかるハニカム本体14に適用される外周補強材たる各種のコート材に関して、その熱膨張や熱収縮は一般的にハニカム本体14よりも大きくなるが、該ハニカム本体14の凹溝12を形成する隔壁、即ちセル6、6間を仕切る隔壁4がそれらを緩和する効果を示し、そのようなコート材にて形成される外壁（16）に発生する応力を減少させているのである。そして、これらの現象によって、隔壁4で形成される凹溝12を有するハニカム本体14の凹溝12を充填し、外表面

面を与える外殻層16を形成したハニカム構造体18は、自動車に搭載されるに十分な強度を保持し、その使用環境下において、十分な耐熱衝撃性を高い信頼性の下で発揮することが出来るのである。

【0022】なお、かくの如きセラミックハニカム構造体18において、その外周壁を構成するコート層たる外殻層16は、一般に、骨材とそれを結合する無機バインダとから形成されるものであるが、特に骨材としては、熱膨張係数の小さな、また熱履歴による結晶相の変化のない、粒子状のコーゼライト（焼成粉末）が有利に用いられ、それによって外殻層14は、コーゼライトからなる主結晶相を有するものとされる。この骨材としてコーゼライトが好ましい理由は、次の通りである。即ち、ハニカム構造体の加熱、冷却時には、各部に熱応力が発生し、そして、そのような熱応力は、ハニカム本体と外殻層との境界面に集中するようになるのであるが、かかる熱応力は、外殻層とハニカム本体の熱膨張が同一のときが最小となり、また外殻層とハニカム本体の熱膨張差があるときは、外殻層の熱膨張が小さい方が、そのような熱応力による外殻層（外周壁）におけるクラックの発生等の問題が、効果的に緩和され得るのであり、このため外殻層の熱膨張を低下させるために、熱膨張の大きな無機バインダにて与えられるマトリックスよりも、骨材の熱膨張を低下させることが効果的であり、そのために熱膨張の小さなコーゼライトが骨材として有利に用いられ得、これによって、外殻層の熱膨張が小さくされて、熱応力に強いハニカム構造体とすることが出来るのである。

【0023】なお、かかる骨材として用いられるコーゼライトは、一般に、50 μ m以下の平均粒径を有する焼成粉末であるが、中でも、微細な平均粒径を持つものと比較的大きな平均粒径を持つものとブレンドにて構成される2段階の粒度分布を持つもの、例えば平均粒径が15 μ m以下のものと平均粒径が30 μ m以上のものと混合物等が、有利に用いられることとなる。また、骨材として、そのようなコーゼライト粒子に代えて、その一部として、非晶質のムライト、または非晶質のシリカアルミナ等から構成されるセラミックファイバーを用いることにより、外殻層のクラックの発生が有利に防止され、その剥離等の抑制に効果的に寄与せしめ得る利点がある。なお、このセラミックファイバーとしては、繊維長：10～15 μ m、繊維径：2～3 μ m程度のものが、有利に用いられることとなる。

【0024】また、かくの如きコーゼライト粒子やセラミックファイバー等の骨材を結合して、外殻層を形成する無機バインダにて与えられるマトリックスは、一般に、非晶質の酸化物マトリックスであり、それは、有利には、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナを無機バインダとして用いることにより、形成される。本発明においては、従来から公知の水ガラスやアルミナセ

(5)

特開平5-269388

9

10

ント等の無機バインダを用いることも可能であるが、特に、コロイダルシリカ若しくはコロイダルアルミナを無機バインダとして用いることにより、ハニカム本体14の外周部に形成される外周壁としての外殻層16の耐熱特性を有利に高め、また得られるハニカム構造体16の耐熱衝撃特性の改善を有利に達成し得るのである。

【0025】なお、かかるコロイダルシリカやコロイダルアルミナの如きコロイド状酸化物を無機バインダとして用いる場合においては、そのようなコロイド状酸化物は、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの100重量部に対して、固形分換算で3～35重量部の割合で配合せしめられることが望ましい。外殻層の強度を確保し、骨材たるコーゼライト粒子やセラミックファイバーを十分に固着させるためには、少なくとも3重量部以上の割合において使用する必要があるからであり、またその使用割合が多くなり過ぎると、外殻層の熱特性、更にはハニカム構造体自体の熱特性が悪化するようになるからである。

【0026】ところで、かくの如き本発明に従うセラミックハニカム構造体の製造に際しては、上記したコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物とを主成分として含むコート材が有利に用いられ、このコート材にて、ハニカム本体の外周壁部たる外殻層が形成されることとなるが、そのようなコート材には、そのハニカム本体への被覆の作業性を考慮して、更に有機バインダ等の粘度調整剤等の適宜の助剤が、必要に応じて配合せしめられ得るものである。そして、そのようなコート材は、別途準備された本発明に従う凹溝を外周面に有する図3に示される如きハニカム本体14の外周面に塗布され、かかる外周面に存在する凹溝12を充填して、所定厚さの外殻層16が形成されることとなるが、そのようなコート材のハニカム本体14の外周面への塗布に際しては、公知の各種の塗布法が適宜に採用され、例えばはけ塗り法やディッピング法、またコート材の粘度を低下させて行なうスプレーコート法、流し込みによるコート法等が、適宜に採用されることとなる。

【0027】次いで、このように、ハニカム本体14の外周面に形成された、外周壁としての外殻層16には、使用コート材の種類に応じて、必要な乾燥操作若しくは焼成操作が施され、これによって、かかる外殻層16がセラミックハニカム本体14に固着せしめられるようにされるのである。なお、この外殻層16の焼成操作と同時に、ハニカム本体14の焼成を行なうことが可能である。

【0028】かくして得られる本発明に従うセラミックハニカム構造体18は、図4及び図5に示される如く、

セラミックハニカム本体14の外周面に設けた軸方向の凹溝12をコート材にて少なくとも充填して、外表面を与える外周壁としての外殻層（コート層）16を有するものであって、目的とする実用的な強度を充分に備えていると共に、耐熱性や耐熱衝撃特性にも優れたものであり、中でも、有利には、アインスタティック強度が3 kg/cm²以上、耐熱衝撃性が700℃以上、クラックの発生温度が800℃以上である特性を有するものとして製造されるものであって、それは、排ガス浄化用触媒担体等として有利に用いられ得るものであるが、またハニカム構造体を用いるDPFや回転蓄熱式熱交換体等としても、好適に用いられることとなる。

【0029】

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更に上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0030】実施例 1

試験に供するセラミックハニカム本体として、リブ厚さ：150μm、セル密度：62セル/cm²、外径寸法：300mm、全長：300mmの、外周壁が一体的に成形されてなるコーゼライト質ハニカム体の複数を用意した。なお、これらコーゼライトハニカム体は、図1及び図2に示される如く、外周部にセルよれ部分（8）を有している。なお、このハニカム体中におけるセルよれ部（8）は、ハニカム体の外径寸法が300mmと大きくなることにより、その自重による荷れから、必然的に生じるものである。また、外壁が一体的に成形されてなる、リブ厚さ：150μm、セル密度62：セル/cm²、外径寸法：310mm、全長：300mmの、外周部にセルよれ部分を有するコーゼライト質ハニカム体の複数を用い、それぞれについて、その外周部のセルよれ部分を研削、除去し、外周部に凹溝（12）を有する外径：300mmのハニカム体（図3参照）を用意した。

【0031】一方、コート材は、下記表1に示される材料特性を有する原料を用い、下記表2に示される組成において調合し、更に水を加えて混練し、セラミックハニカム体に塗布可能なペースト状において、各種の組成のものとして、調製した。

【0032】

【表1】

(7)

特開平5-269388

11

12

表 1

| | | 平均 粒子径*1 (μm) | 固形分 (%) | 化学組成 (重量%) *2 | | | | | |
|--------------------------------|---|----------------------------------|------------|---------------|--------------------------------|------------------|------|-------------------|------------------|
| | | | | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Na ₂ O | ZrO ₂ |
| コーゼライト粉末 | A | 20 | — | 13.7 | 35.5 | 50.6 | 0.1 | 0.2 | — |
| コーゼライト粉末 | B | 30 | — | 13.6 | 35.5 | 50.6 | 0.1 | 0.2 | — |
| コーゼライト粉末 | C | 10 | — | 13.7 | 35.4 | 50.5 | 0.1 | 0.2 | — |
| 珪酸ジルコニウム粉末 | | 10 | — | ≤0.1 | ≤0.1 | 32.8 | ≤0.1 | ≤0.1 | 67.2 |
| セラミックファイバー粉末A (非晶質ムライト) | | 10 | — | ≤0.1 | 72.0 | 28.0 | ≤0.1 | ≤0.1 | — |
| セラミックファイバー粉末B (非晶質シリカ-アルミナ) | | 10 | — | ≤0.1 | 48.0 | 52.0 | ≤0.1 | ≤0.1 | — |
| 無機バインダ (水ガラス) | A | — | 30 | ≤0.1 | ≤0.1 | 78.0 | 0.1 | 22.0 | — |
| 無機バインダ (アルミナセメント) | B | — | 100 | 0.4 | 73.2 | 0.8 | 25.4 | 0.2 | — |
| 無機バインダ (コロイダルシリカ) | C | — | 40 | ≤0.1 | ≤0.1 | 98.0 | ≤0.1 | 2.0 | — |
| 無機バインダ (コロイダルアルミナ) | D | — | 30 | ≤0.1 | 99.0 | ≤0.1 | ≤0.1 | 0.3 | — |

*1 レーザー回折式粒度分析計による測定値

*2 酸化物換算による測定値

【0033】

【表2】

(8)

特開平5-269388

13

14

表 2

| コート材 No. | コーゼライト 粉末A (重量部) | 無機バインダ(重量部 ^{*)}) | | |
|-------------|------------------------|----------------------------|----|----|
| | | A | B | C |
| 1 | 100 | 20 | — | — |
| 2 | 100 | — | 20 | — |
| 3 | 100 | — | — | 20 |
| 4 | 100 | — | — | 10 |
| 5 | 100 | — | — | 35 |

*1 固形分換算での使用量

【0034】次いで、前記準備した外周部に凹溝のないハニカム体(外壁あり)と、凹溝を有するハニカム体(外壁なし)の外周部に、それぞれ、表2に示される各種のコート材のペーストを塗布した後、大気中に24時間放置し、更に90℃の温度で2時間の乾燥を行ない、目的とする外周コートを施してなる各種のコーゼライト質ハニカム構造体を得た。なお、このようにして形成された外周コート層の厚みは、約0.1~1mm程度であった。そして、この外周コートを施して得られた各種のコーゼライト質ハニカム構造体の特性を知るため

に、各種の性能試験を実施した。また、比較のために、リブ厚さ：150μm、セル密度：62セル/cm²、外径寸法：300mm、全長：300mmの外周部が一体的に成形された、凹溝を有さず且つ外周コートの実施されていないコーゼライト質ハニカム構造体についても、同様な性能試験を併せて実施した。そして、得られた結果を、下記表3に示した。

【0035】

【表3】

(9)

特開平5-269388

15

16

表 3

| ハニカム外壁状態 | コート材No. | アイソスタティック強度 (Kg/cm ²) | ハニカム熱衝撃強度 (℃) | クラック発生温度 (℃) | 振動試験結果 | 剝離強度 (Kg/cm ²) |
|-----------|---------|--------------------------------------|------------------|-----------------|--------|-------------------------------|
| コートなし(比較) | — | 6.0 | 850 | — | — | — |
| 凹溝なし | 1 | 8.8 | ≤350 | ≤300 | 剝離有り | 1.9 |
| | 2 | 8.5 | ≤350 | ≤300 | 剝離有り | 1.7 |
| | 3 | 10.2 | 700 | 800 | 剝離有り | 2.0 |
| | 4 | 9.8 | 750 | 850 | 剝離有り | 1.7 |
| | 5 | 11.5 | 600 | 700 | 剝離有り | 3.5 |
| 凹溝あり | 1 | 30.7 | 400 | 325 | 剝離なし | 6.2 |
| | 2 | 27.6 | 400 | 350 | 剝離なし | 6.0 |
| | 3 | 38.4 | 725 | 850 | 剝離なし | 6.5 |
| | 4 | 36.7 | 800 | 900 | 剝離なし | 5.0 |
| | 5 | 40.0 | 650 | 800 | 剝離なし | 8.3 |

【0036】なお、かかる表3において、アイソスタティック強度試験は、ハニカム構造体の上下の端面に、厚さ：約0.5mmのウレタンシートを介して、約20mmのアルミニウム板を当て、また側面を厚さ：0.5mmのウレタンチューブで包んで密封し、水を満たした圧力容器に入れて、圧力を徐々に上げ、破壊音が生じた時の圧力を測定することにより、行なった。なお、本例における試験供試個数は4個であった。

【0037】また、熱衝撃試験は、得られたハニカム構造体を金網を敷いた枠に載せて700℃に保持された電気炉に入れて加熱せしめ、そして、1時間の経過の後に炉外に取り出し、目視にて外観を観察しながら、細い金属棒でハニカム構造体の外周壁を軽く打った。この時、外観観察でクラックが発見されず、且つ打音が金属音の場合、ハニカム構造体が常温に冷えるまで炉外に1時間保持して、更に先の加熱温度よりも25℃または50℃高い温度に設定した電気炉に入れて加熱せしめ、そしてこの操作を、ハニカム構造体が破壊するまで繰り返し実施した。破壊は、クラックを発見するか、打音が金属音になった時とし、衝撃強度は、ハニカム構造体が破壊されない最高温度で表示した。なお、この試験において、ハニカム構造体の破壊時に、外周コート部にクラックが発見されない場合は、外周コート部にクラックが発見されるまで、前記昇温加熱操作を繰り返し実施し、そのクラック発見温度を、クラック発生温度として表示した。なお、本例における試験供試数は3個であり、その平均値が示されている。

【0038】さらに、剝離強度は、それぞれのハニカム構造体から外周コート面：10mm×10mm、ハニカム体長さ：30mmの試料の切り出しを行ない、その外周コート面及びハニカム面に30mm×30mm×10mmの金属板を接着し、引張強度を測定した結果において示した。そして、また、振動試験は、それぞれのハニカム構造体の外周にワイヤーメッシュを巻き、それをケーシング内に収容するキャニングを行ない、加速度：20G、振動数：200Hzで、100時間の条件で行ない、外周コートの剝離の有無を調べて、その結果で示した。

【0039】以上の結果から明らかなように、外周部にセルよれ部があり、外周壁が一体的に成形されてなる、凹溝を有しないハニカム体に対して、外周コートを施しても、アイソスタティック強度は実質的に改善されないのみならず、ハニカム熱衝撃強度の低下が大きく、外周コートを施す効果が全く見られないのである。しかるに、セルよれ部が無い外周に凹溝を有するハニカム体に外周コートを施したものにあっては、アイソスタティック強度が効果的に向上せしめられており、外周コート部で、先にクラックが発生するものを除いて、ハニカム熱衝撃強度の低下も凹溝を有しないハニカム体を用いたハニカム構造体に比べて少なく、外周コート材のクラック発生温度も高くなっている。その理由は、アイソスタティック強度に関して、ハニカム構造体はその最も弱い部分で破壊されるが、セルよれ部を含んだハニカム構造体においては、そのセルよれ部が最も弱い部分であり、外

(10)

特開平5-269388

17

周にコートを描してもその改善は為され得ず、アイソスタティック強度の實質的な改善は、為され得ないからである。一方、凹溝を有するハニカム体は、効果的にセルよれ部を無くすることが可能であり、外周部にコートを描した場合、効果的な補強が実現されるのである。

【0040】また、凹溝を有しないハニカム体を用いたハニカム構造体における、ハニカム熱衝撃強度の低下、及び外周コート材のクラック発生温度が低いことは、外壁厚さと接合面積に関係があり、ハニカム部と一体的に成形された外周壁上にコートを描したものであるところから、かかる外周壁の壁厚が増大し、ハニカム体と外周壁の収縮率の違いによる引張応力が増加するためであると考えられる。一方、凹溝を有するハニカム体を用いて得られるハニカム構造体においては、外周壁がコート材のみとなり、一体的に成形されてなる外周壁による応力は、全く作用するものでないところから、コート材で形成した外周壁の引張応力は、凹溝を形成するハニカム隔壁に収縮応力として吸収されるようになり、このため、ハニカム熱衝撃強度の低下を抑制乃至は軽減することが出来るのである。このような現象はセルよれ部には関係なく、仮に、セルよれ部を有しない外周壁が、一体的に成形されて凹溝を有しないハニカム体に外周コートを施した場合において、アイソスタティック強度の上昇は考えられるが、ハニカム熱衝撃強度やクラック発生温度の低下は依然として存在し、セルよれ部を含む外周壁が一体的に成形された凹溝を有しないハニカム体を用いたハニカム構造体と、實質的な変化は無いのである。

【0041】また、剥離強度と振動試験の結果において、凹溝を有しないハニカム体を用いたハニカム構造体は、剥離強度が低く、振動試験においてもコート剥離を起こすが、凹溝を有するハニカム体に対して外周コートを施してなるハニカム構造体においては、その外周コートの剥離強度が高く、振動試験においてもコート剥離を起こしてはいない。これは、ハニカム体とコート材の接触面積に関係し、凹溝を有するハニカム体は、凹溝を有しないハニカム体に比べてコート材との接触面積が大き

18

く、それ故に、コート材とハニカム体との間の固着が良好となるからである。

【0042】以上のことから、ハニカム体の外周面の凹溝をコート材によって充填してなるハニカム構造体は、凹溝を有しないハニカム体にコートしたもの比べて、アイソスタティック強度が高く、且つハニカム熱衝撃強度も高いものとなるのであり、コート剥離も全く発生しない、優れた特徴を有していることは明白である。なお、アイソスタティック強度、ハニカム熱衝撃強度のどちらか一方の特性が劣化しても、製品としては成り立たないため、外周コートが施されていないハニカム構造体（ハニカム体）は、アイソスタティック強度特性が悪く、製品として成り立たないものであるのに対して、外周面に凹溝を有し、それをコート材によって充填して外周壁を形成した本発明に従うハニカム構造体においては、アイソスタティック強度や、ハニカム熱衝撃強度について良好な特性を併せ有しており、十分に真使用出来るものであることが理解されるのである。

【0043】実施例 2

前記実施例の表1に示された材料特性を有する原料を用いて、下記表4～表7に示される組成において調合し、そして水を加えて攪拌し、目的とするハニカム体に塗布可能なペースト状において、各種のコート材を調整した。そして、各々のコート材をリブ厚さ：76 μ m、セル密度：62セル/cm²、外径寸法：100mm、全長：100mmの外周に凹溝を有する図3に示される如きコーゼライト質ハニカム体12に対して塗布せしめ、そして大気中において24時間放置した後、更に90℃の温度で2時間の乾燥を行ない、目的とする外周コートを施したコーゼライト質ハニカム構造体を得た。そして、この得られた各種の外周コートハニカム構造体のアイソスタティック強度、ハニカム熱衝撃強度、外周コート部のクラック発生温度を測定し、その結果を、下記表8に示した。

【0044】

【表4】

(11)

特開平5-269388

19

20

表 4

| コート材 No. | コーシェライト 粉末A (重量部) | 無機バインダ (重量部 ^{*1}) | | | |
|-------------|-------------------------|-----------------------------|----|----|----|
| | | A | B | C | D |
| 1 | 100 | 20 | — | — | — |
| 2 | 100 | — | 20 | — | — |
| 3 | 100 | — | — | 20 | — |
| 6 | 100 | — | — | — | 20 |

*1 固形分換算での使用量

【0045】

* * 【表5】

表 5

| コート材 No. | 珪酸ジルコ ニウム粉末 (重量部) | 無機バインダ (重量部 ^{*1}) | | | |
|-------------|-------------------------|-----------------------------|----|----|----|
| | | A | B | C | D |
| 7 | 100 | 20 | — | — | — |
| 8 | 100 | — | 20 | — | — |
| 9 | 100 | — | — | 20 | — |
| 10 | 100 | — | — | — | 20 |

*1 固形分換算での使用量

【0046】

【表6】

(12)

特開平5-269388

22

表 6

【0047】

【表7】

| コート材 No. | コーゼライト 粉末（重量部） | | 無機バインダ C （重量部*1） |
|-------------|-------------------|-----|------------------------|
| | B | C | |
| 11 | 100 | — | 20 |
| 12 | — | 100 | 20 |
| 13 | 50 | 50 | 20 |
| 14 | 50 | 50 | 2 |
| 15 | 50 | 50 | 5 |
| 16 | 50 | 50 | 35 |
| 17 | 50 | 50 | 50 |

10

20

30

*1 固形分換算での使用量

(13)

特開平5-269388

23

24

表 7

| コート材 No. | コーゼライト 粉末A (重量部) | セラミックファイバ ー粉末 (重量部) | | 無機バインダ C (重量部*) |
|-------------|------------------------|------------------------|-----|-----------------------|
| | | A | B | |
| 18 | 80 | 20 | — | 20 |
| 19 | 80 | — | 20 | 20 |
| 20 | 20 | 80 | — | 20 |
| 21 | 20 | — | 80 | 20 |
| 22 | — | 100 | — | 20 |
| 23 | — | — | 100 | 20 |

*1 固形分換算での使用量

【0048】

【表8】

(14)

特開平5-269388

25

26

表 8

| コート材 No. | アイソスタティック 強度 (kg/cm ²) | ハニカム熱衝撃 強度 (°C) | クラック発生 温度 (°C) |
|-------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------|
| コートなし | ≤ 1. 0 | 925 | — |
| 1 | 7. 0 | ≤ 600 | ≤ 600 |
| 2 | 6. 7 | ≤ 600 | ≤ 600 |
| 3 | 7. 8 | 850 | 950 |
| 6 | 7. 0 | 875 | 950 |
| 7 | 7. 4 | ≤ 600 | ≤ 600 |
| 8 | 6. 8 | ≤ 600 | ≤ 600 |
| 9 | 8. 4 | 650 | 700 |
| 10 | 7. 2 | 875 | 700 |
| 11 | 7. 6 | 850 | 950 |
| 12 | 7. 8 | 850 | 950 |
| 13 | 9. 5 | 850 | 950 |
| 14 | 3. 2 | 925 | 1100 |
| 15 | 4. 3 | 925 | 1100 |
| 16 | 10. 0 | 850 | 950 |
| 17 | 12. 0 | 750 | 800 |
| 18 | 7. 9 | 850 | 1000 |
| 19 | 7. 8 | 825 | 1000 |
| 20 | 7. 8 | 850 | 950 |
| 21 | 8. 0 | 850 | 1000 |
| 22 | 7. 8 | 825 | 950 |
| 23 | 8. 0 | 850 | 1000 |

【0049】かかる表の結果から明らかなように、無機バインダとして、水ガラスやアルミナセメントを用いた場合においては、アイソスタティック強度の顕著な上昇が認められ、またコロイダルシリカやコロイダルアルミナを無機バインダとして用いた場合にあっては、アイソスタティック強度と共に、ハニカム熱衝撃強度も極めて高い値が得られており、それ故に外周コートを構成する無機バインダとしては、水ガラスやアルミナセメントよりも、コロイダルシリカやコロイダルアルミナの加きコロイド状酸化物を用いた方が、最終製品である外周コートを施したハニカム構造体の特性は優れていることが理解される。

【0050】また、コート材の骨材としては、従来から使用されていた珪酸ジルコニウム粉末を使用すると、ア

イソスタティック強度はコーゼライトよりも若干高くなるが、コーゼライトは、ハニカム熱衝撃強度やコート材のクラック発生温度の改善効果において優れていることが認められる。このような用いられる骨材の種類に基づく傾向は、珪酸ジルコニウムの熱膨張よりもコーゼライトの熱膨張の方が低いことによるものと考えられる。また、アイソスタティック強度における傾向は、珪酸ジルコニウムの気孔率が本実施例に使用したコーゼライトの気孔率よりも低く、無機バインダが珪酸ジルコニウムに有効に作用したためと考えられ、コーゼライトの気孔率を珪酸ジルコニウムと同程度まで低くすれば、同等の値を得ることが出来るのである。換言すれば、骨材とする材料の気孔率が高い時は、無機バインダが骨材粒子の中に侵入し、粒子間の結合に有効に作用し

(15)

特開平5-269388

27

28

難くなるのであり、それ故に用いられる骨材、特にコー
ジェライト粒子の気孔率は、低い方が好ましいのであ
る。

【0051】さらに、外周コートの骨材として使用され
るコージェライト粉末に関して、微粒（平均粒子径10
μm）又は粗粒（平均粒子径30μm）、或いはその中
間の粒子（平均粒子径20μm）のみを使用したものより
も、粗粒及び微粒の両者を混合したものの方が、ア
イソスタティック強度において高い値を得ることが出来
ることが認められる。また、外周コート材として使用する
無機バインダ量を増加することにより、アイソスタ
ティック強度は高くなるが、ハニカム熱衝撃強度が低下す
る傾向が認められる。このような現象は、粒度分布の異
なる2つ以上の骨材を併せて使用することにより、粒子
のバックリング状態がより緻密となり、外殻層の補強壁と
しての効果が増大することにより現れるものである。また、
無機バインダの増加によるハニカム熱衝撃強度の低下は、
骨材となるコージェライト粒子及びハニカム本体の熱膨張
に比べて、無機バインダの乾燥により形成される酸化物マト
リックスの熱膨張が大きき、多量の無機バ
インダ添加によって、外周部とハニカム部の固着力は増
強されるため、アイソスタティック強度は強くなるもの
の、ハニカム本体と外周部との熱応力が増加するため、
ハニカム熱衝撃強度が低下するようになるのである。

【0052】更にまた、骨材として、コージェライト粉
末以外にセラミックファイバーを用い、かかるセラミッ
クファイバーにてコージェライト粉末の全量、若しくは
その一部を置換したりしても、コージェライト粉末のみ
を使用したコート材と同程度のハニカム熱衝撃強度やア
イソスタティック強度が得られる一方、コート材のクラ
ック発生温度はより高くなり、優れた特性を示す傾向が
認められる。

【0053】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明
に従うセラミックハニカム構造体は、軸方向に延びる凹
溝を外周面に有するセラミックハニカム本体を用い、そ
の凹溝をコート材にて充填して、外表面を形成する外殻
層を設けたものであるところから、ハニカム構造体の有
効な補強を達成しつつ、外殻層であるコート層の剥離に
よるハニカム構造体使用中の強度低下を防止し、且つハ
ニカム構造体の補強の際に惹起されるハニカム熱衝撃強
度の低下を、効果的に抑制せしめることが出来るのであ
る。

る。

【0054】要するに、本発明に従うセラミックハニカ
ム構造体においては、その有効な補強が達成されつつ、
その外殻層の剥離やクラックの発生等が効果的に防止さ
れ、またその耐熱性を向上せしめ、更にはハニカム構造
体の耐熱衝撃性の改善も効果的に図り得たものであつ
て、そのような特徴あるハニカム構造体の製造を容易と
為すと共に、所定の外径寸法や所定の円筒度を有利に実
現せしめ得て、その寸法精度を効果的に高め得たもので
あつて、排ガス触媒装置や、排ガス浄化装置等に有利に
適応され得ることとなったのである。

【0055】また、そのようなハニカム構造体の外表面
を形成する外殻層を与えるコート材として、本発明に従
う骨材及び無機バインダを用いることによって、製品と
なる外周コートを施したハニカム構造体は、優れたア
イソスタティック強度とハニカム熱衝撃強度を併せ有す
ることが出来るのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】押出成形ハニカム体の外周部のセルよれ欠陥を
示す斜視説明図である。

【図2】図1におけるセルよれ欠陥部の部分拡大説明図
である。

【図3】本発明にて用いられるセラミックハニカム本体
の一例を示す外周部の拡大説明図である。

【図4】図3に示されるセラミックハニカム本体の外周
部にコート層が形成されて外殻層が設けられた状態を示
す。図3に対応する説明図である。

【図5】図3に示されるセラミックハニカム本体の外周
面の凹溝がコート材にて充填されてなる、本発明に従う
セラミックハニカム構造体の一例を示す斜視説明図であ
る。

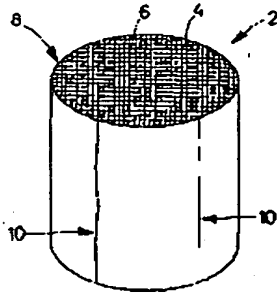
【符号の説明】

- 2 セラミックハニカム体
- 4 隔壁
- 6 セル
- 8 セルよれ部
- 10 クラック
- 12 凹溝
- 14 セラミックハニカム本体
- 16 外殻層
- 18 セラミックハニカム構造体

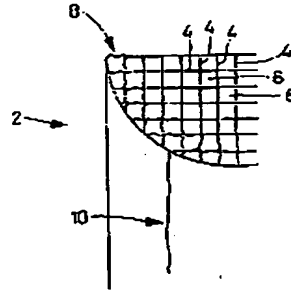
(15)

特開平5-269388

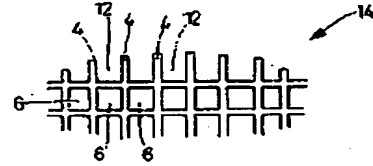
【図1】



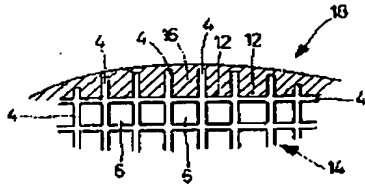
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

